

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-119418

(43)Date of publication of application : 25.04.2000

(51)Int.Cl.

C08J 5/18  
C08L 77/10  
C08L 79/08  
H05K 1/03

(21)Application number : 10-313974

(71)Applicant : DU PONT TORAY CO LTD

(22)Date of filing : 16.10.1998

(72)Inventor : UHARA KENJI

**(54) POLYIMIDE BLEND FILM, ITS PRODUCTION, AND METAL WIRING CIRCUIT BOARD HAVING SAME AS SUBSTRATE**

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a polyimide blend film having a high elasticity, a low coefficient of thermal expansion, and excellent alkali etching resistance by using a binary copolyamic acid blend obtained by blending a polyamic acid comprising pyromellitic dianhydride and phenylenediamine and a ternary copolyamide comprising pyromellitic dianhydride, phenylenediamine, and diaminodiphenyl ether.

**SOLUTION:** It is desirable that the ternary copolyamic acid comprises pyromellitic dianhydride, 10-90 mol%, based on the diamine component, phenylenediamine, and 10-90 mol%, based thereon, diaminodiphenyl ether. It is desirable that the mixing ratio of the weight (in terms of the solid matter) of the binary copolyamic acid to that of the ternary copolyamic acid is in the range of 1/9 to 9/1, the diaminodiphenyl ether is 4,4-diaminodiphenyl ether, and the phenylenediamine is p-phenylenediamine.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## JP2000119418

Publication Title:

POLYIMIDE BLEND FILM, ITS PRODUCTION, AND METAL WIRING CIRCUIT BOARD HAVING SAME AS SUBSTRATE

Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a polyimide blend film having a high elasticity, a low coefficient of thermal expansion, and excellent alkali etching resistance by using a binary copolyamic acid blend obtained by blending a polyamic acid comprising pyromellitic dianhydride and phenylenediamine and a ternary copolyamide comprising pyromellitic dianhydride, phenylenediamine, and diaminodiphenyl ether.

**SOLUTION:** It is desirable that the ternary copolyamic acid comprises pyromellitic dianhydride, 10-90 mol%, based on the diamine component, phenylenediamine, and 10-90 mol%, based thereon, diaminodiphenyl ether. It is desirable that the mixing ratio of the weight (in terms of the solid matter) of the binary copolyamic acid to that of the ternary copolyamic acid is in the range of 1/9 to 9/1, the diaminodiphenyl ether is 4,4-diaminodiphenyl ether, and the phenylenediamine is p-phenylenediamine.

-----  
Data supplied from the esp@cenet database - <http://ep.espacenet.com>

*This Patent PDF Generated by Patent Fetcher(TM), a service of Stroke of Color, Inc.*

Patent provided by Sughrue Mion, PLLC - <http://www.sughrue.com>

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-119418

(P2000-119418A)

(43)公開日 平成12年4月25日(2000.4.25)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト <sup>*</sup> (参考)
C 0 8 J 5/18	C F G	C 0 8 J 5/18	C F G 4 F 0 7 1
C 0 8 L 77/10		C 0 8 L 77/10	
79/08		79/08	Z
H 0 5 K 1/03	6 1 0	H 0 5 K 1/03	6 1 0 N

審査請求 未請求 請求項の数15 F D (全 12 頁)

(21)出願番号 特願平10-313974

(22)出願日 平成10年10月16日(1998. 10. 16)

(71)出願人 000219266

東レ・デュボン株式会社

東京都中央区日本橋本町1丁目5番6号

(72)発明者 鶴原 賢治

愛知県東海市新宝町31番地の6 東レ・デ

ュボン株式会社東海事業場内

(74)代理人 10009/261

弁理士 香川 幹雄

Fターム(参考) 4F071 AA60 AF05 AF10 AF20 AF62

AH13 BC01

(54)【発明の名称】 ポリイミドブレンドフィルム、その製造方法およびこれを基材とした金属配線回路板

(57)【要約】 (修正有)

【課題】高弾性率、低熱膨張係数を均衡に満たし、さらにアルカリエッチング性に優れたポリイミドブレンドフィルム、その効率的な製造方法及びそれを基材とする金属配線回路板を提供する。

【解決手段】2成分からなるポリアミド酸と、3成分からなる共重合ポリアミド酸とを混合してポリアミド酸組成物溶液を形成した後、A)、B)、C)の各工程を順次行う。A)ポリアミド酸組成物溶液に、ポリアミド酸と共重合ポリアミド酸をポリイミドに転化する転化用薬剤を混合する工程、B)混合物を平滑面上にキャストまたは押出して共重合ポリアミド酸-共重合ポリイミドゲルフィルムを形成する工程、C)200℃～500℃で共重合ポリアミド酸を共重合ポリイミドに変換する工程。さらに、共重合ポリイミドフィルムの表面に金属配線を施して金属配線回路板とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ピロメリット酸二無水物と、フェニレンジアミンとの2成分からなるポリアミド酸（イ）およびピロメリット酸二無水物と、フェニレンジアミンと、ジアミノジフェニルエーテルとの3成分からなる共重合ポリアミド酸（ロ）とを混合したポリアミド酸組成物から製造されたことを特徴とするポリイミドブレンドフィルム。

【請求項2】 前記3成分からなる共重合ポリアミド酸（ロ）が、ピロメリット酸二無水物、並びにジアミンを基準に10ないし90モル%のフェニレンジアミンおよび10ないし90モル%のジアミノジフェニルエーテルから製造されたことを特徴とする請求項1に記載のポリイミドブレンドフィルム。

【請求項3】 前記3成分からなる共重合ポリアミド酸（ロ）が、ピロメリット酸二無水物、並びにジアミンを基準に10ないし70モル%のフェニレンジアミンおよび30ないし90モル%のジアミノジフェニルエーテルから製造されたことを特徴とする請求項1に記載のポリイミドブレンドフィルム。

【請求項4】 前記2成分からなるポリアミド酸（イ）と、3成分からなる共重合ポリアミド酸（ロ）との混合重量（固形分）比が、1/9～9/1の範囲であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のポリイミドブレンドフィルムの製造方法。

【請求項5】 前記ジアミノジフェニルエーテルが、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルであることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載のポリイミドブレンドフィルム。

【請求項6】 前記フェニレンジアミンがp-フェニレンジアミンであり、前記ジアミノジフェニルエーテルが4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルであることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載のポリイミドブレンドフィルム。

【請求項7】 下記（A）-1～（A）-3のいずれかの工程によりポリアミド酸組成物溶液を形成した後、下記（B）、（C）および（D）の各工程を順次行うことを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載のポリイミドブレンドフィルムの製造方法。◎

（A）-1 ピロメリット酸二無水物およびフェニレンジアミンを、反応槽Aに加えて不活性な溶剤中で反応させることにより2成分からなるポリアミド酸（イ）を形成する一方、別途ピロメリット酸二無水物、ジアミノジフェニルエーテルおよびフェニレンジアミンを、反応槽Bに加えて不活性な溶剤中で反応させることにより3成分からなる共重合ポリアミド酸（ロ）を形成した後、前記反応槽A中の2成分からなるポリアミド酸（イ）を、前記反応槽Bへ送り込み混合するか、前記反応槽B中の3成分からなる共重合ポリアミド酸（ロ）を、前記反応槽Aへ送り込み混合するか、または前記反応槽A中の2

成分ポリアミド酸（イ）および前記反応槽B中の3成分からなる共重合ポリアミド酸（ロ）の両者を、反応槽Cへ送り込み混合する工程、

（A）-2 ピロメリット酸二無水物およびフェニレンジアミンを実質的に等モルとなるように反応槽Aに加えて不活性な溶剤中で反応させることにより2成分からなるポリアミド酸（イ）を形成し、引き続き前記反応槽A中にピロメリット酸二無水物、ジアミノジフェニルエーテルおよびフェニレンジアミンを、ジアミンおよび酸二無水物が実質的に等モルとなるように加えて反応させることにより3成分からなる共重合ポリアミド酸（ロ）を形成させながら、前記2成分からなるポリアミド酸（イ）および3成分からなる共重合ポリアミド酸（ロ）を混合する工程、

（A）-3 ピロメリット酸二無水物、ジアミノジフェニルエーテルおよびフェニレンジアミンを、ジアミンおよび酸二無水物が実質的に等モルとなるように反応槽Aに加えて不活性な溶剤中で反応させることにより3成分からなる共重合ポリアミド酸（ロ）を形成し、引き続き前記反応槽A中にピロメリット酸二無水物およびフェニレンジアミンを実質的に等モルとなるように加えて反応させることにより2成分からなる共重合ポリアミド酸（イ）を形成させながら、前記3成分からなる共重合ポリアミド酸（ロ）および2成分共重合ポリアミド酸（イ）を混合する工程、

（B）前記工程（A）-1～（A）-3のいずれかからのポリアミド酸組成物溶液に、ポリアミド酸および共重合ポリアミド酸をポリイミドに転化することのできる転化用薬剤を混合する工程、

（C）前記工程（B）からの混合物を平滑面上にキャストまたは押出することにより、共重合ポリアミド酸-共重合ポリイミドゲルフィルムを形成する工程、および  
（D）前記工程（C）からのゲルフィルムを、200℃～500℃の温度で加熱して共重合ポリアミド酸を共重合ポリイミドに変換する工程。

【請求項8】 前記（A）-1工程および（B）工程において、反応槽Aにおいて2成分からなるポリアミド酸（イ）を形成した後、さらにイミド転化剤を加えると共に、反応槽Bにおいて3成分からなるポリアミド酸（ロ）を形成した後、さらにイミド転化剤を加え、しかる後、前記反応槽A中の2成分ポリアミド酸（イ）および前記反応槽B中の3成分からなる共重合ポリアミド酸（ロ）の両者を、反応槽Cへ送り込み混合することを中心とする請求項7に記載のポリイミドブレンドフィルムの製造方法。

【請求項9】 前記（A）-2工程および（B）工程において、反応槽Aにおいて2成分からなるポリアミド酸（イ）を形成した後、さらにイミド転化剤を加え、引き続き前記反応槽Aにおいて3成分からなる共重合ポリアミド酸（ロ）を形成した後、混合しながら、さらにイミ

ド転化剤を加えることを特徴とする請求項7に記載のポリイミドブレンドフィルムの製造方法。

【請求項10】 前記(A)-3工程および(B)工程において、反応槽Aにおいて3成分からなる共重合ポリアミド酸(ロ)を形成した後、さらにイミド転化剤を加え、引き続き前記反応槽Aにおいて2成分からなるポリアミド酸(イ)を形成した後、混合しながら、さらにイミド転化剤を加えることを特徴とする請求項7に記載のポリイミドブレンドフィルムの製造方法。

【請求項11】 前記2成分からなるポリアミド酸(イ)と、3成分からなる共重合ポリアミド酸(ロ)との混合重量(固形分)比が、1/9~9/1の範囲であることを特徴とする請求項7~10のいずれか1項に記載のポリイミドブレンドフィルムの製造方法。

【請求項12】 前記(A)-1~(A)-3の各工程を、-50℃~100℃の温度範囲で行うことを特徴とする請求項7~11のいずれか1項に記載のポリイミドブレンドフィルムの製造方法。

【請求項13】 前記(A)-1~(A)-3の各工程を、ポリマー固形分濃度が5~50重量%の範囲で行うことを特徴とする請求項7~12のいずれか1項に記載のポリイミドブレンドフィルムの製造方法。

【請求項14】 前記フェニレンジアミンがp-フェニレンジアミンであり、ジアミノジフェニルエーテルが4,4'-ジアミノジフェニルエーテルであることを特徴とする請求項7~13のいずれか1項に記載のポリイミドブレンドフィルムの製造方法。

【請求項15】 請求項1~6のいずれか1項に記載のポリイミドブレンドフィルムを基材として、その表面に金属配線を施してなることを特徴とする可撓性の印刷回路またはテープ自動化接合テープ用の金属配線回路板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、その表面に金属配線を施してなる可撓性の印刷回路、CSP、BGAまたはテープ自動化接合(Tape Automated Bonding)テープ(TABテープ)用の金属配線回路板基材として使用される場合に、高弾性率、低熱膨張係数を有し、さらにアルカリエッチング性に優れたポリイミドブレンドフィルム、その効率的な製造方法および前記ポリイミドブレンドフィルムを基材とする可撓性の印刷回路またはテープ自動化接合テープ用の金属配線回路板に関するものである。

【0002】

【従来の技術】TABテープは、基材である耐熱性フィルムの表面上に極細い金属配線を施し、基材に集積回路チップ(IC)を搭載するための「窓」が開口されており、さらにTABテープの両端近傍にはTABテープを精密に送るためのスプロケットが設けられて構成されている。

【0003】上記TABテープは、ICをTABテープに開口された「窓」に詰め込み、TABテープの表面に施された金属配線と接合した後、ICを搭載したTABテープを電子機器配線用の印刷回路に接合することによって、ICを電子回路に実装する工程を自動化し、工程を簡素化するとともに、生産性を向上させ、ICを実装された電子機器の電気特性を改良するために使用されている。

【0004】そして、TABテープには、耐熱性基材フィルムの表面に、ポリエステルベース、アクリルベース、エポキシベース或いはポリイミドベースなどの接着剤を介して導電性の金属箔を積層する三層構造のものと、耐熱性基材フィルムの表面に、接着剤を介することなく、導電性の金属層を直接積層する二層構造のものが使用されている。

【0005】したがって、TABテープの基材フィルムには、耐熱性が要求されるため、特にICとTABテープ上の金属配線とを接合する場合や、ICを搭載したTABテープと電子機器配線用の印刷回路とを接合する場合に、基材フィルムにかかるハンダ溶接などの高温に耐えられるように、従来から耐熱性の優れたポリイミドフィルムが使用されてきた。

【0006】しかるに、ポリイミドフィルムと金属箔または金属層とを積層し、金属箔または金属層をケミカルエッチングして金属配線を形成する際に、ハンダ溶接などの高温の熱を受けることによって、ポリイミドフィルムと金属との寸法変化の違いに起因するTABテープの変形が大きい場合には、ICを搭載する時やICを搭載したTABテープを電子機器配線用の印刷回路に接合する時に、それらの作業性を著しく阻害したり、時にはその作業を不能ならしめることになるため、ポリイミドフィルムの熱膨張係数を金属と近似せしめて、TABテープの変形を小さくすることが要求される。

【0007】さらに、ICを搭載し、電子機器配線用の印刷回路に接合されたTABテープにかかる引張力や圧縮力による寸法変化を小さくすることも、金属配線の細密化、金属配線への歪み負荷軽減および搭載されたICの歪み負荷軽減のためは重要であり、基材であるポリイミドフィルムには一層の高弾性率が要求される。高弾性率化については、三田ら(J. Polym. Sci., Part C: Polym. Lett., 26(5), 215-223)が、モレキュラー・コンボジット効果により、同一原料での比較においては、共重合ポリイミドよりも、ポリイミド同士のブレンドの方が、高弾性率化し易いことを提案している。

【0008】加えて、接着剤の密着力を向上させるために、基材であるポリイミドフィルムは、その表面をアルカリ液でエッチングし粗面化して使用されることがある。また、ポリイミドフィルムには、配線するための穴(スルーホール)をアルカリエッチングで形成する場合がある。したがって、ポリイミドフィルムには、アルカ

リエッチング性に優れるという特性への要望が高まっている。

【0009】これらの要求特性を満たすポリイミドフィルムを得ることを目的とした従来方法としては、特開平4-299885号公報に、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ピロメリット酸二無水物、フェニレンジアミンおよびジアミノジフェニルエーテルからなる共重合ポリアミド酸から製造された共重合ポリイミドフィルムが提案され、さらに共重合ポリアミド酸フィルムを化学転化法により、ケミカルエッチング性の優れた共重合ポリイミドフィルムとする方法が提案されている。しかしながら、この従来方法では、アルカリエッチング速度が十分でない場合があった。

【0010】また、特開昭63-175025号公報には、ピロメリット酸およびジアミノジフェニルエーテルとのポリアミド酸(A)とピロメリット酸およびフェニレンジアミンとのポリアミド酸(B)とのポリアミド酸組成物(C)が提案されている。さらに特開昭63-175025号公報には、上記ポリアミド酸組成物(C)より製造されるポリイミドが提案されている。しかしながら、これらの従来方法では、ポリアミド酸をイミド化する段階で相分離することがあり、場合によってはやや白濁したポリイミドフィルムしか得られないという問題を生じる場合があった。

【0011】さらに、特開平4-325562号公報には、直線性ジアミンを成分とするポリアミド酸と、屈曲性ジアミンを共重合成分とするポリアミド酸とをブレンドすることによって、ポリイミドブレンドフィルムを製造する方法が提案されている。また、特開平1-131241号公報、特開平1-131242号公報および特開平3-46292号公報には、ピロメリット酸二無水物、パラフェニレンジアミンおよびジアミノジフェニルエーテルからなるブロック共重合ポリアミド酸から製造されたブロック共重合ポリイミドフィルムが提案され、さらに途中の工程でジアミンと酸二無水物とを非当量で反応させブロック成分共重合ポリアミド酸フィルムを製造する方法が提案されている。しかしながら、これらの従来方法では、ポリアミド酸ブレンド溶液は相分離は起こしにくいものの、モレキュラーコンポジット効果が不十分で高剛性化が不満足となる場合があった。また、分子鎖を制御したブロック成分を共重合成分とするポリマーを製造するため、反応工程が煩雑になること、反応時間が長時間になること、および反応性末端が過剰に存在する工程を経るため、ポリアミド酸が不安定で粘度変化しやすく、ゲル化することなどの製造上の問題があった。

【0012】このように、上記の従来方法では、金属配線回路板基材として使用される場合に、高弾性率、低熱膨張係数、およびアルカリエッチング性を均衡して高度に満たす共重合ポリイミドフィルムを得ることができ

ず、さらなる改良が求められていたのが実状である。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上述した従来技術における問題点の解決を課題として検討した結果達成されたものであり、その表面に金属配線を施してなる可撓性の印刷回路、CSP、BGAまたはテープ自動化接合(Tape Automated Bonding)テープ(TABテープ)用の金属配線回路板基材に適用した場合に、高弾性率、低熱膨張係数を均衡に満たし、さらにはアルカリエッチング性にも優れた共重合ポリイミドフィルム、その効率的な製造方法およびそれを基材としてなる金属配線回路板の提供を目的とするものである。

【0014】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために、本発明の共重合ポリイミドフィルムは、ピロメリット酸二無水物と、フェニレンジアミンとの2成分からなるポリアミド酸(イ)およびピロメリット酸二無水物と、フェニレンジアミンと、ジアミノジフェニルエーテルとの3成分からなる共重合ポリアミド酸(ロ)とを混合したポリアミド酸組成物から製造されたことを特徴とする。

【0015】上記の3成分からなる共重合ポリアミド酸(ロ)は、ブロック共重合体でもランダム共重合体でもよいが、好ましくはランダム共重合体である。

【0016】また、本発明の共重合ポリイミドブレンドフィルムにおいては、前記3成分からなる共重合ポリアミド酸(ロ)が、ピロメリット酸二無水物、並びにジアミンを基準に10ないし90モル%のフェニレンジアミンおよび10ないし90モル%のジアミノジフェニルエーテルから製造されたことが、特にジアミンを基準に10ないし70モル%のフェニレンジアミンおよび30ないし90モル%のジアミノジフェニルエーテルから製造されたことがより好ましい。

【0017】なお、本発明の共重合ポリイミドフィルムにおいては、前記2成分からなるポリアミド酸(イ)と、3成分からなる共重合ポリアミド酸(ロ)との混合重量(固形分)比が、1/9～9/1の範囲であること、前記ジアミノジフェニルエーテルが、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルであること、および前記フェニレンジアミンがp-フェニレンジアミンであり、前記ジアミノジフェニルエーテルが4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルであることが好ましい条件であり、これらの条件を適用することにより、一層優れた効果の取得を期待することができる。

【0018】また、本発明のポリイミドフィルムの製造方法は、下記(A)-1～(A)-3のいずれかの工程によりポリアミド酸組成物溶液を形成した後、下記(B)、(C)および(D)の各工程を順次行うことを特徴とする。

【0019】(A)-1 ピロメリット酸二無水物およ

ビフェニレンジアミンを、反応槽Aに加えて不活性な溶剤中で反応させることにより2成分からなるポリアミド酸(イ)を形成する一方、別途ピロメリット酸二無水物、ジアミノジフェニルエーテルおよびフェニレンジアミンを、ジアミンおよび酸二無水物を反応槽Bに加えて不活性な溶剤中で反応させることにより3成分からなる共重合ポリアミド酸(ロ)を形成した後、前記反応槽A中の2成分からなるポリアミド酸(イ)を、前記反応槽Bへ送り込み混合するか、前記反応槽B中の3成分からなる共重合ポリアミド酸(ロ)を、前記反応槽Aへ送り込み混合するか、または前記反応槽A中の2成分ポリアミド酸(イ)および前記反応槽B中の3成分からなる共重合ポリアミド酸(ロ)の両者を、反応槽Cへ送り込み混合する工程(単純混合法)、(イ)または(ロ)のジアミン及び酸二無水物が実質的に等モルとなる様にすることは望ましい。

【0020】(A)-2 ピロメリット酸二無水物およびフェニレンジアミンを実質的に等モルとなるように反応槽Aに加えて不活性な溶剤中で反応させることにより2成分からなるポリアミド酸(イ)を形成し、引き続き前記反応槽A中にピロメリット酸二無水物、ジアミノジフェニルエーテルおよびフェニレンジアミンを、ジアミンおよび酸二無水物が実質的に等モルとなるように加えて反応させることにより3成分からなる共重合ポリアミド酸(ロ)を形成させながら、前記2成分からなるポリアミド酸(イ)および3成分からなる共重合ポリアミド酸(ロ)を混合する工程(in-situ Blend 法)、

(A)-3 ピロメリット酸二無水物、ジアミノジフェニルエーテルおよびフェニレンジアミンを、ジアミンおよび酸二無水物が実質的に等モルとなるように反応槽Aに加えて不活性な溶剤中で反応させることにより3成分からなる共重合ポリアミド酸(ロ)を形成し、引き続き前記反応槽A中にピロメリット酸二無水物およびフェニレンジアミンを実質的に等モルとなるように加えて反応させることにより2成分からなる共重合ポリアミド酸(イ)を形成させながら、前記3成分からなる共重合ポリアミド酸(ロ)および2成分共重合ポリアミド酸(イ)を混合する工程(in-situ Blend 法)、(B)前記工程(A)-1~(A)-3のいずれかからのポリアミド酸組成物溶液に、ポリアミド酸および共重合ポリアミド酸をポリイミドに転化することのできる転化用薬剤を混合する工程、(C)前記工程(B)からの混合物を平滑面上にキャストまたは押出しすることにより、共重合ポリアミド酸-共重合ポリイミドゲルフィルムを形成する工程、および(D)前記工程(C)からのゲルフィルムを、200℃~500℃の温度で加熱して共重合ポリアミド酸を共重合ポリイミドに変換する工程。

【0021】なお、上記(A)-1工程においては、最初に形成する(イ)または(ロ)を末端封鎖剤と反応させることも望ましい。

【0022】また、上記(A)-2および(A)-3工程においては、最初に形成するポリアミド酸を末端封鎖剤と反応させることが望ましく、引き続き形成するポリアミド酸を末端封鎖剤と反応させることも望ましい。

【0023】この(A)-1~(A)-3工程の反応は、-50℃~100℃の温度範囲で行うことが好ましく、ポリマー固形分濃度は、5~50重量%の範囲とするのが好ましい。

【0024】上記反応槽A、BまたはCは、混合装置を備えたものであれば、釜、押出機または配管中でも行うことができるが、好ましくは釜または押出機である。

【0025】なお、本発明のポリイミドブレンドフィルムの製造方法においては、前記(A)-1工程および(B)工程において、反応槽Aにおいて2成分からなるポリアミド酸(イ)を形成した後、さらにイミド転化剤を加えると共に、反応槽Bにおいて3成分からなるポリアミド酸(ロ)を形成した後、さらにイミド転化剤を加え、しかる後、前記反応槽A中の2成分ポリアミド酸(イ)および前記反応槽B中の3成分からなる共重合ポリアミド酸(ロ)の両者を、反応槽Cへ送り込み混合すること、前記(A)-2工程および(B)工程において、反応槽Aにおいて2成分からなるポリアミド酸(イ)を形成した後、さらにイミド転化剤を加え、引き続き前記反応槽Aにおいて3成分からなる共重合ポリアミド酸(ロ)を形成した後、混合しながら、さらにイミド転化剤を加えること、前記(A)-3工程および(B)工程において、反応槽Aにおいて3成分からなる共重合ポリアミド酸(ロ)を形成した後、さらにイミド転化剤を加え、引き続き前記反応槽Aにおいて2成分からなるポリアミド酸(イ)を形成した後、混合しながら、さらにイミド転化剤を加えること、前記2成分からなるポリアミド酸(イ)と、3成分からなる共重合ポリアミド酸(ロ)との混合重量(固形分)比が、1/9~9/1の範囲であること、および前記フェニレンジアミンがp-フェニレンジアミンであり、ジアミノジフェニルエーテルが4,4'-ジアミノジフェニルエーテルであることが、いずれも好ましい条件であり、これらの条件を適用することにより、一層優れた効果の取得を期待することができる。

【0026】さらに、本発明の可撓性の印刷回路またはテープ自動化接合テープ用の金属配線回路板は、上記の共重合ポリイミドフィルムを基材として、その表面に金属配線を施してなることを特徴とする。

【0027】

【発明の実施の形態】以下、本発明の構成および効果について詳述する。

【0028】本発明のポリイミドブレンドフィルムを構成する2成分ポリイミドおよび3成分共重合ポリイミドのうち、特に3成分共重合ポリイミドは、ブロックポリマーか又はランダムポリマーかのいずれかで得る

が、好ましくはランダム共重合ポリイミドである。

【0029】また、上記の2成分からなるポリアミド酸(イ)(以下、2成分ポリアミド酸という)および3成分からなる共重合ポリアミド酸(ロ)(以下、3成分共重合ポリアミド酸という)酸は、混合しながらイミド転化してポリイミドブレンドとしても、混合後イミド転化してポリイミドブレンドとしても、イミド転化後混合してポリイミドブレンドとしてもよい。望ましくは混合後イミド転化してポリイミドブレンドとすることが好ましい。混合しながらイミド転化してポリイミドブレンドする場合、またはイミド転化後混合してポリイミドブレンドする場合のイミド転化剤としては、無水ジカルボン酸などの脱水剤の使用が好ましい。

【0030】本発明のポリイミドブレンドポリマにより、可撓性の印刷回路、CSP、BGAまたはテープ自動化接合(Tape Automated Bonding)テープ(TABテープ)用の金属配線回路基板に適用した場合に、高弾性率、低熱膨張係数およびアルカリエッチング性を均衡して高度に満たすポリイミドブレンドフィルムを実現することができる。

【0031】本発明において使用されるジアミンには、フェニレンジアミンのような可撓性のないジアミンと、ジアミノジフェニルエーテルのような可撓性のジアミンとがある。2成分ポリアミド酸(イ)にはフェニレンジアミンが、3成分ポリアミド酸(ロ)にはフェニレンジアミンおよびジアミノジフェニルエーテルが主として使用される。

【0032】2成分ポリアミド酸(イ)と3成分ポリアミド酸(ロ)との混合比率は、ポリマー固形分重量比で1/9~9/1の範囲が好ましく、3/7~7/3の範囲がより好ましく、最も好ましくは4/6~6/4の範囲である。

【0033】3成分ポリアミド酸(ロ)に使用されるフェニレンジアミンの量は、ジアミンの全モル量基準で好ましくは10ないし90モル%、好ましくは10ないし70モル%である。

【0034】また、本発明のポリイミドフィルムは、2成分ポリアミド酸(イ)および3成分ポリアミド酸(ロ)の混合物からなるポリアミド酸組成物を、イミド転化した後製膜することにより製造される。このポリイミドブレンド中に使用されるフェニレンジアミンの量は、ジアミンの全モル量基準で好ましくは10ないし90モル%、より好ましくは10ないし70モル%、最も好ましくは20ないし50モル%である。

【0035】本発明において、フェニレンジアミンは得られるポリイミドフィルムの弾性率を高める作用をする。本発明に使用されるフェニレンジアミンには、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミンおよびo-フェニレンジアミン等の他に、一部に置換基を有するフェニレンジアミンを挙げることができ、特に好ましく

はp-フェニレンジアミンが使用される。

【0036】ジアミノジフェニルエーテルとしては、2, 2'-ジアミノジフェニルエーテル、2, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、2, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルなどの他に、一部に置換基を有するジアミノジフェニルエーテルが使用され、特に好ましくは4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルが使用される。

【0037】本発明において使用されるテトラカルボン酸二無水物は、ピロメリット酸二無水物であるが、本発明の目的を阻害しない添加量の範囲でテトラカルボン酸二無水物などを併用することができる。

【0038】本発明のポリイミドブレンドフィルムの性能は、3成分ポリアミド酸(ロ)中のフェニレンジアミン成分の量および2成分ポリアミド酸(イ)と3成分共重合ポリアミド酸(ロ)との混合比に基づき主として決定される。

【0039】次に、本発明のポリイミドフィルムの製造方法について説明する。

【0040】本発明のポリイミドブレンドフィルムは、下記(A)-1~(A)-3のいずれかの工程によりポリアミド酸組成物を形成した後、下記(B)、(C)および(D)の各工程を順次行うことにより製造される。

【0041】(A)-1工程(単純混合法)

この工程においては、まずピロメリット酸二無水物およびフェニレンジアミンを反応槽Aに加え、不活性な溶剤中で反応させることにより、2成分ポリアミド酸(イ)を形成する。別途、ピロメリット酸二無水物、ジアミノジフェニルエーテルおよびフェニレンジアミンを、ジアミンおよび酸二無水物が等モルとなるように反応槽Bに加え、不活性な溶剤中で反応させることにより、3成分共重合ポリアミド酸(ロ)を形成する。このとき反応槽Aまたは反応槽Bで使用する酸二無水物およびジアミンとは実質的に等モルであることが望ましい。また、反応槽Aまたは反応槽Bで末端封鎖剤を併用してポリアミド酸を生成することも望ましい(end-cap BLEND)。(ロ)はランダム共重合が望ましい。

【0042】この(A)-1工程で、ピロメリット酸二無水物およびフェニレンジアミンを実質的に等モルとすることで、末端の官能基の反応性が実質的に発現なくなり、混合後にゲルが生じにくくなる。さらに、末端封鎖剤を併用することにより長時間混合を行ってもゲル化せずに均質な混合が可能となる。

【0043】しかる後、反応槽A中の2成分ポリアミド酸(イ)を反応槽Bへ送り込み混合する工程または反応槽B中の3成分ポリアミド酸(ロ)を反応槽Aへ送り込み混合する工程、または反応槽A中の2成分ポリアミド酸(イ)および反応槽B中の3成分ポリアミド酸(ロ)

を反応槽Cへ送り込み混合することにより、ポリアミド酸組成物を得る。(ロ)はランダム共重合ポリアミド酸が望ましい。

【0044】(A)－2工程 (in-situ Blend 法)

この工程においては、まずピロメリット酸二無水物およびフェニレンジアミンを実質的に等モルとなるように反応槽Aに加え、不活性な溶剤中で反応させることにより、2成分ポリアミド酸(イ)を形成する。引き続き、この同じ反応槽A中にピロメリット酸二無水物、ジアミノジフェニルエーテルおよびフェニレンジアミンを、ジアミンおよび酸二無水物が実質的に等モルとなるように加え、反応させることにより、3成分共重合ポリアミド酸(ロ)を形成させながら、先に生成した2成分ポリアミド酸(イ)と、引き続き生成した3成分共重合ポリアミド酸(ロ)とを混合することにより、ポリアミド酸組成物を得る。

【0045】この(A)－2工程では、最初に形成する2成分ポリアミド酸(イ)を末端封鎖剤と反応させることが望ましい。また引き続き形成する3成分ポリアミド酸(ロ)を末端封鎖剤と反応させることも望ましい。

【0046】この(A)－2工程で酸二無水物およびジアミンを実質的に等モルとすることで、末端の官能基の反応性が実質的に発現しなくなる。そして、この実質的に等モルとすることにより、3成分共重合ポリアミド酸(ロ)は2成分ポリアミド酸(イ)と実質的に反応することなく生成し、かつ2成分ポリアミド酸(イ)と混合されることになる。(ロ)はランダム共重合ポリアミド酸が望ましい。

【0047】(A)－3工程

この(A)－3工程においては、まずピロメリット酸二無水物、ジアミノジフェニルエーテルおよびフェニレンジアミンを、ジアミンおよび酸二無水物が実質的に等モルとなるように反応槽Aに加え、不活性な溶剤中で反応させることにより、3成分ポリアミド酸(ロ)を形成する。引き続き、この同じ反応槽A中にピロメリット酸二無水物およびフェニレンジアミンを、ジアミンおよび酸二無水物が実質的に等モルとなるように加え、反応させることにより、3成分ポリアミド酸(ロ)を形成させながら、2成分ポリアミド酸(イ)および3成分共重合ポリアミド酸(ロ)とを混合し、ポリアミド酸組成物を得る。

【0048】この(A)－3工程においては、最初に形成する3成分ポリアミド酸(ロ)を末端封鎖剤と反応させることが望ましい。また引き続き形成する2成分ポリアミド酸(イ)を末端封鎖剤と反応させることも望ましい。

【0049】この(A)－3工程では、ジアミン末端をジカルボン酸無水物で封鎖することにより、末端の官能基の反応性が実質的に発現しなくなる。そして、この末端封鎖により、2成分ポリアミド酸(イ)は3成分共重

合ポリアミド酸(ロ)と実質的に反応することなく生成し、かつ3成分共重合ポリアミド酸(ロ)と混合されることになる。(ロ)はランダム共重合ポリアミド酸が望ましい。

【0050】上記の(A)－1～(A)－3工程は、いずれも－50℃～100℃の温度範囲で行う。100℃を超えた温度で混合を行うと、2成分ポリアミド酸(イ)と3成分共重合ポリアミド酸(ロ)とが反応しゲルを生じる場合がある。また、－50℃より低い温度では、混合系の粘度が高くなり混合に時間が掛かるようになる。好ましくは－20℃～60℃であり、さらに好ましくは－10℃～50℃であり、最も好ましくは0℃～40℃である。この温度範囲内であれば、効果的に混合を行うことができる。

【0051】また(A)－1～(A)－3工程は、いずれも5～50重量%の範囲のポリマー固形分濃度で行なう。ポリマー固形分濃度が5重量%より少ない場合は、製造効率が悪くなる。また、50重量%を超える場合は、2成分ポリアミド酸(イ)と3成分共重合ポリアミド酸(ロ)とが反応し粘度が高くなるため、ゲル化が起こったり、混合に長時間を要するという不具合が招かれる。

【0052】(B)工程

この(B)工程は、前記工程(A)からのポリアミド酸組成物溶液に、共重合ポリアミド酸を共重合ポリイミドに転化することのできる転化用薬剤を混合する工程である。

【0053】(C)工程

この(C)工程は、前記工程(B)からの混合物を平滑面上にキャストまたは押出すことにより、共重合ポリアミド酸－共重合ポリイミドゲルフィルムを形成する工程である。

【0054】(D)工程

この(D)工程は、前記工程(C)からのゲルフィルムを、200℃～500℃の温度で加熱することにより、ブレンド共重合ポリアミド酸－ブレンド共重合ポリイミドをポリイミドブレンドに変換する工程である。

【0055】本発明のポリアミド酸を製造する際の酸二無水物成分とジアミン成分とが実質的に等モルとは、モル比で概ね1対1のことである。

【0056】上記それぞれの成分は、単独で順次有機溶剤中に供給してもよいし、同時に供給してもよく、また混合した成分に有機溶剤を供給してもよいが、均一な反応を行わせるためには、有機溶剤中に各成分を順次添加することが好ましい。

【0057】ジアミン成分と酸二無水物成分とが実質的に等モルであること、ジカルボン酸無水物などで末端を封鎖すること、または混合前または混合中にイミド化転化剤を加えイミド化することは、これらの反応工程で形成されたポリアミド酸成分が化学的に不活性で、後工程

の反応で形成されるポリアミドポリマーに組み込まれにくくすることを目的とする。このようにブレンドしてポリアミド酸組成物を形成することにより、モレキュラーコンボジット（異なる分子同士の複合体）が形成され、剛直な2成分ポリアミド酸成分の特徴がより有効に発現できるのである。

【0058】具体的に、ピロメリット酸二無水物（PMDA）、ジアミン成分として、p-フェニレンジアミン（PDA）と4,4'-ジアミノジフェニルエーテル（DPE）を使用し、PMDA、PDAおよびDPEとからなる3成分ポリアミド成分を含有するポリイミドブレンドポリマーの製造例を以下に説明する。

【0059】まず、反応槽A中に有機溶剤としてのジメチルアセトアミド（DMAc）に、PDAを溶解し、これにPMDAを加え、2成分ポリアミド酸（I）成分の反応を完了させる。このとき加えたジアミンおよび酸二無水物は等モルである。

【0060】次いで、反応槽B中に有機溶剤としてのジメチルアセトアミド（DMAc）に、PDA、DPEを加えて溶解した後、溶液にPMDAを加えて反応させることにより、PDA、DPEおよびPMDAとの3成分ポリアミド酸溶液（II）を得る。このときに加えたジアミンおよび酸二無水物は等モルである。

【0061】さらに、それぞれの槽A、Bに末端封止剤またはイミド転化剤を添加することにより、効果的なモレキュラーコンボジット構造を形成することもできる。この場合に用いられるイミド転化剤としては脱水剤程度の反応性が好ましい。

【0062】ここでは、無水ジカルボン酸、シリル化剤などの末端封止剤を固形分（ポリマー濃度）に対して0.001～2%の範囲で添加することも好ましく行うことができる。この無水ジカルボン酸としては、無水酢酸または無水フタル酸、シリル化剤としては、非ハロゲン系であるヘキサメチルジシラザン、N、O-（ビストリメチルシリル）アセトアミド、N、N-ビス（トリメチルシリル）ウレアが特に好ましく用いられる。

【0063】ポリアミド酸の製造においては、その溶液のポリアミド酸濃度と溶液の粘度とでその終了点が決まる。終了点の溶液の粘度を精度良く決定するためには、最後に供給する成分の一部を、反応に使用する有機溶剤の溶液として添加することが有効であるが、ポリアミド酸濃度をあまり低下させないような調節が必要である。

【0064】溶液中の共重合ポリアミド酸濃度は、5ないし50重量%、好ましくは10ないし40重量%、さらに好ましくは15ないし30重量%である。

【0065】上記有機溶剤としては、それぞれの成分および重合生成物であるポリアミド酸または共重合ポリアミド酸と非反応性であり、成分の1つから全てを溶解でき、ポリアミド酸または共重合ポリアミド酸を溶解する

ものから選択するのが好ましい。

【0066】望ましい有機溶剤としては、N、N-ジメチルアセトアミド、N、N-ジエチルアセトアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジエチルホルムアミド、およびN-メチル-2-ピロリドンなどが挙げられ、これらは単独でまたは混合使用することができ、場合によってはベンゼンなどの貧溶媒と併用することも可能である。

【0067】本発明のポリイミドブレンドフィルムを製造するに際しては、かくして得られたブレンドポリアミド酸溶液を押出機やギヤポンプで加圧して、ブレンドポリアミド酸フィルムの製造工程に送液する。

【0068】ブレンドポリアミド酸溶液は、原料に混入していたり、重合工程で生成した異物、固形物および高粘度の不純物などを除去するために、フィルターでろ過され、フィルム成形用の口金やコーティングヘッドを通してフィルム状に成形され、回転または移動する支持体上に押出され、支持体から加熱されて、ブレンドポリアミド酸が一部イミド転化したブレンドポリアミド酸-ポリイミドブレンドゲルフィルムが生成される。そして、このゲルフィルムが自己支持性となり、支持体から剥離可能となった時に支持体から剥離され、乾燥機に導入され、乾燥機で加熱されて、溶剤を乾燥し、イミド転化を完了することにより、ポリイミドブレンドフィルムが製造される。

【0069】このとき、40μmカットの金属繊維焼結フィルターを用いることは、途中で生成されたゲル物の除去のみならず、効果的なモレキュラーコンボジット構造を形成するのに効果的である。さらに好ましくは20μmカットの金属繊維焼結フィルターであり、最も好ましくは10μmカットの金属繊維焼結フィルターである。

【0070】ブレンドポリアミド酸のイミド転化の方法は、加熱のみによる熱転化法と、イミド転化薬剤を混合したブレンドポリアミド酸を加熱処理したり、またはブレンドポリアミド酸をイミド転化薬剤の浴に浸漬する化学転化法のいずれも採用することができるが、本発明においては、化学転化法が熱転化法に比べて、可撓性の印刷回路、CSP、BGAまたはテープ自動化接合（Tape Automated Bonding）テープ（TABテープ）用の金属配線回路基板材に適用した場合に、高弾性率、低熱膨張係数およびアルカリエッチング性を均衡して高度に実現することにより好適である。

【0071】しかも、化学転化法によってブレンドポリアミド酸にイミド転化薬剤を混合し、フィルム状に成形後加熱処理する方法は、イミド転化に要する時間が短く、均一にイミド転化が行えるなどの利点に加え、支持体からの剥離が容易であり、さらには、臭気強く、隔離を必要とするイミド転化用薬剤を密閉系で取り扱えるなどの利点を有することから、ブレンドポリアミド酸フ

ィルム成形後に転化用薬剤や脱水剤の浴に浸漬する方法に比べて好ましく採用される。

【0072】本発明において、イミド転化用薬剤としては、イミド転化を促進する3級アミン類と、イミド転化で生成する水分を吸収する脱水剤とがあるが、両方を併用することも望ましい手段の一つである。3級アミン類は、共重合ポリアミド酸とほぼ等モルないしやや過剰に添加混合され、脱水剤は、共重合ポリアミド酸の約2倍モル量ないしやや過剰に添加されるが、支持体からの剥離点を調整するために適当に調整される。

【0073】そして、イミド転化用薬剤は、ポリアミド酸を重合中の時点から、ポリアミド酸溶液がフィルム成形用口金やコーティングヘッドに達するいかなる時点で添加してもよいが、送液途中におけるイミド転化を防止する意味では、好ましくはポリアミド酸重合後であり、さらに好ましくはフィルム成形用口金またはコーティングヘッドに到達する少し前に添加し、混合機で混合することである。

【0074】3級アミンとしては、ピリジンまたはβ-ピコリンが好適であるが、α-ピコリン、4-メチルピリジン、イソキノリン、トリエチルアミンなども使用することができる。これらの使用量は、それぞれの活性によって調整する。

【0075】脱水剤としては、無水酢酸が最も一般的に使用されるが、プロピオン酸無水物、酪酸無水物、安息香酸および蟻酸無水物なども使用することができる。

【0076】イミド転化薬剤を含有するブレンドポリアミド酸フィルムは、支持体上で支持体および反対面空間から受ける熱によりイミド転化が進み、一部イミド転化したポリイミドブレンドゲルフィルムとなった後、支持体から剥離される。

【0077】この場合に、支持体および反対面空間から与える熱量が多いほどイミド転化が促進されて、速く剥離することになるが、熱量が多すぎると支持体とゲルフィルムの間の有機溶剤のガスがゲルフィルムを変形させ、フィルムの欠点となるため、剥離点の位置とフィルム欠点を勘案することにより、適宜な熱量を決定することが望ましい。

【0078】支持体から剥離されたゲルフィルムは、乾燥機に導入され、溶剤の乾燥およびイミド転化の完了がなされる。

【0079】このゲルフィルムは、多量の有機溶剤を含有しており、その乾燥過程において体積が大幅に減少する。したがって、この体積減少による寸法収縮を厚さ方向に集中させるために、ゲルフィルムの両端をテンタークリップで把持し、このテンタークリップの移動によりゲルフィルムを乾燥機(テンター)に導入し、テンター内で加熱して、溶剤の乾燥とイミド転化とを一貫して実施するのが一般的である。

【0080】この乾燥およびイミド転化は、200℃な

いし500℃の温度で行われる。乾燥温度とイミド転化温度は同一温度でもよいし、異なる温度でもよいが、溶剤を大量に乾燥する段階では、低めの温度として溶剤の突沸を防ぎ、溶剤の突沸のおそれが無くなった後、高温にしてイミド転化を促進するように、段階的に高温にすることが好ましい。

【0081】なお、テンター内において、フィルム両端のテンタークリップの距離を拡大または縮小して、延伸またはリラックスを行なうことができる。

【0082】化学転化法によりイミド転化して得られるカットシート状のポリイミドブレンドフィルムは、上記のように製造した連続したフィルムから切り取って製造することができるが、少量のフィルムを製造するには、後述の実施例で示しているように、樹脂製やガラス製のフラスコ内で、好ましくはブレンドポリアミド酸溶液に化学転化薬剤を混合して得られる混合溶液を、ガラス板などの支持体上にキャストし、加熱して、一部イミド転化した自己支持性のブレンドポリアミド酸-ポリイミドブレンドゲルフィルムとし、これを支持体から剥離し、金属製の固定枠などに固定して寸法変化を防止しながら加熱して、溶剤の乾燥およびイミド転化する方法により製造することができる。

【0083】このようにして、化学転化法によりイミド転化して得られる本発明のポリイミドブレンドフィルムは、熱転化法により得られるポリイミドブレンドフィルムに比しても、相分離しにくく、可撓性の印刷回路、CSP、BGAまたはテープ自動化接合(Tape Automated Bonding)テープ(TABテープ)用の金属配線回路基板に適用した場合に、高弾性率、低熱膨張係数を均衡かつ高度に実現するのに好適であり、なおかつ優れたアルカリエッチング性を有するものである。

【0084】したがって、本発明のポリイミドブレンドフィルムを基材として、その表面に金属配線を施してなる可撓性の印刷回路、CSP、BGAまたはテープ自動化接合テープ用の金属配線回路基板は、高弾性率、低熱膨張係数およびアルカリエッチング性を均衡して高度に満たすという高性能な特性を発現するものである。

【0085】なお、本発明のポリイミドブレンドフィルムにおいては、弾性率としては500Kg/cm<sup>2</sup>以上が好ましく、熱膨張係数としては10~20ppm/℃が好ましく、吸水率は2%以下が好ましく、特に1%以下が好ましい。

【0086】アルカリエッチング性については、フィルムがアルカリ溶液に溶解することが好ましい条件である。評価方法は下記するがアルカリ条件で評価し表面の浸食速度で評価できる。

【0087】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお各フィルム特性値は、下記の方法で測定したも

のである。

【0088】また、下記の実施例中で、略号DMAcはジメチルアセトアミドを、PMDAはピロメリット酸二無水物を、PDAはp-フェニレンジアミンを、また、DPEは4,4'-ジアミノジフェニルエーテルを示す略記である。

#### 【0089】(1) 弾性率

弾性率は、JISK7113に準じて、室温でORIE NREC社製のテンシロン型引張試験器により、引張速度300mm/分に得られる張力-歪み曲線の初期立ち上がり部の勾配から求めた。

#### 【0090】(2) 熱膨張係数

熱膨張係数は、島津製作所社製のTMA-50型熱機械分析装置を用い、10℃/分の昇温速度、5℃/分の降温速度で、2回目の昇(降)温時の50℃から200℃の間の寸法変化から求めた。

#### 【0091】(3) 吸湿膨張係数

吸湿膨張係数は、真空理工社製のTM-7000型熱機械分析装置を用い、25℃で、0.3%RH/分の加湿速度、1回目の加湿時の5%RHから90%RHの間の寸法変化から求めた。

#### 【0092】(4) 吸水率

吸水率は、25℃で、95%RHに調湿した恒温恒湿機(STPH-101、タバイエスペック(株)社製)中に、48時間置いた後、乾燥状態との重量差を百分率で求めた。

#### 【0093】(5) アルカリエッチング性

アルカリエッチング性は、ポリイミドブレンドフィルムの一表面を、容積比80/20のエタノール/水混合液中の1Nの水酸化カリウム溶液に、40℃で120分間接触させた前後のフィルムの厚さを、ミットヨ社製のLITEMATIC型厚さ計で測定して求めた。評価基準は厚み変化率に応じて、以下のように判定した。×レベルはメッキ液浸漬時にフィルム表面が侵され、配線との密着性に影響がでるレベルである。

- 厚さ変化率 5%以上
- △ 厚さ変化率 1%以上5%未満
- × 厚さ変化率 1%未満。

#### 【0094】(6) 金属積層板の反り量評価

ポリイミドブレンドフィルムにポリイミドベースの接着剤を塗布し、この上に銅箔を250℃の温度で貼り合わせた。その後、最高温度300℃まで昇温して接着剤を硬化させ、得られた金属積層板を35mm×120mmのサンプルサイズにカットし、25℃、60RH%雰囲気中で24時間放置した後、それぞれのサンプルの反りを測定した。反りはサンプルをガラス平板に置き、四隅の高さを測定平均化した。評価基準は反り量に応じて、以下のように判定した。×レベルは金属配線回路板として用いる場合、後工程の搬送時に取り扱いが困難となるレベルである。

- 反り量 1mm未満
- △ 反り量 1mm以上3mm未満
- × 反り量 3mm以上。

#### 【0095】(7) 粘度変化

B型回転粘度計(型式:TVB-20H、(株)トキメック社製)で、ブレンド直後のポリマー粘度とブレンドより10時間経過後のポリマー粘度を測定し、その比〔(ブレンド10時間後の粘度)/(ブレンド直後の粘度)〕に応じて、以下のように判定した。×レベルは製膜中に圧力変動が生じ、厚み斑またはフィルム破れの原因となり、製膜が不安定となる範囲である。

- ◎ 1~0.9以上
- 0.9未満0.8以上
- △ 0.7未満0.6以上
- × 0.6未満。

【0096】[実施例1] 500ccのガラス製フラスコAに、DMAc150mlを入れ、PDAをDMAc中に供給して溶解させ、続いてDPEおよびPMDAを順次供給し、室温で、約1時間攪拌し、最終的にテトラカルボン酸二無水物成分とジアミン成分が約100モル%化学量論で、表1に示す組成の成分からなる3成分ポリアミド酸の濃度が20重量%の溶液を調製した。

【0097】一方、500ccのガラス製フラスコBに、DMAc150mlを入れ、PDAをDMAc中に供給して溶解させ、続いてPMDAを順次供給し、室温で、約1時間攪拌し、最終的にテトラカルボン酸二無水物成分とジアミン成分が約100モル%化学量論で、表1に示す組成の成分からなる2成分ポリアミド酸の濃度が20重量%の溶液を調製した。

【0098】引き続きこれら2種類のポリアミド酸溶液30gずつを0℃で約1時間攪拌し、12.7mlのDMAc、3.6mlの無水酢酸および3.6mlのβ-ピコリンと混合した混合溶液を調製し、この混合溶液をガラス板上にキャストした後、150℃に加熱したホットプレート上で約4分間加熱して、自己支持性のブレンドポリアミド酸-ポリイミドブレンドゲルフィルムを形成し、これをガラス板から剥離した。

【0099】このゲルフィルムを、多数のピンを備えた金属製の固定枠に固定し、250℃から330℃に昇温しながら30分間、その後400℃で約5分間加熱し、厚さ約25μmのポリイミドブレンドフィルムを得た。

【0100】得られたポリイミドブレンドフィルムの特性値評価結果を表1に示した。混合後のポリアミド酸溶液の粘度変化は0℃で約1時間攪拌後の溶液を、混合直後の溶液として評価した。

【0101】[実施例2~4] 500ccのガラス製フラスコAに、DMAc150mlを入れ、PDAをDMAc中に供給して溶解させ、続いてDPEを供給し、室温で約1時間攪拌した。このポリアミド酸溶液にPMDAを供給し、完全に溶解させた後室温で約1時間攪拌し

た。引き続きジアミン成分に対して1モル%の無水フタル酸を添加し、さらに約1時間攪拌し、テトラカルボン酸二無水物成分とジアミン成分が約100モル%化学量論で、表1に示す組成の成分からなる3成分ポリアミド酸の濃度が20重量%の溶液を調製した。

【0102】一方、500ccのガラス製フラスコBに、DMAc150mlを入れ、PDAをDMAc中に供給して溶解させ、続いてPMDAを供給し、室温で約1時間攪拌した。引き続きジアミン成分に対して1モル%の無水フタル酸を添加し、さらに約1時間攪拌し、テトラカルボン酸二無水物成分とジアミン成分が約100モル%化学量論で、表1に示す組成の成分からなる2成分ポリアミド酸の濃度が20重量%の溶液を調製した。

【0103】引き続きこれら2種類のポリアミド酸溶液30gづつを、0℃で約1時間攪拌した後、このブレンドポリアミド酸溶液を実施例1と同じ方法で処理して、厚さ約25 $\mu$ mのポリイミドブレンドフィルムを得た。

【0104】得られたポリイミドブレンドフィルムの特性値評価結果を表1に併せて示した。

【0105】〔実施例5〕500ccのガラス製フラスコに、DMAc150mlを入れ、PDAおよびDPEをDMAc中に供給して溶解させ、続いてPMDAを供給し、室温で約1時間攪拌して、テトラカルボン酸二無水物成分とジアミン成分が化学量論的に約100モル%となるように調整し、引き続きジアミン成分に対して1モル%の無水酢酸を添加し、さらに約1時間攪拌した。このポリアミド酸溶液にPDAを供給し、完全に溶解させた後、最終的にテトラカルボン酸二無水物成分とジアミン成分が化学量論的に約100モル%となるようにPMDAを供給し、室温で約1時間攪拌することにより、表1に示す組成の成分からなるブレンドポリアミド酸濃

度が23重量%の溶液をin-situで調製した。

【0106】このブレンドポリアミド酸溶液を、実施例1と同じ方法で処理して、厚さ約50 $\mu$ mのポリイミドブレンドフィルムを得た。

【0107】得られたポリイミドブレンドフィルムの特性値評価結果を表1に併せて示した。

【0108】混合後のポリアミド酸溶液の粘度変化はPMDAを供給し、室温で約1時間攪拌後の溶液を、混合直後の溶液として評価した。

【0109】〔実施例6〕500ccのガラス製フラスコAに、DMAc150mlを入れ、PDAをDMAc中に供給して溶解させ、続いてDPEおよびPMDAを順次供給し、室温で、約1時間攪拌し、最終的に化学量論的にテトラカルボン酸二無水物成分が過剰となるように、表1に示す組成の成分からなる3成分ポリアミド酸の濃度が20重量%の溶液を調製した。

【0110】一方、500ccのガラス製フラスコBに、DMAc150mlを入れ、PDAをDMAc中に供給して溶解させ、続いてPMDAを順次供給し、室温で約1時間攪拌し、最終的に化学量論的にジアミン成分が過剰となるようにすることにより、表1に示す組成の成分からなる2成分ポリアミド酸の濃度が20重量%の溶液を調製した。

【0111】引き続きこれら2種類のポリアミド酸溶液30gづつを、0℃で約1時間攪拌した後、このブレンドポリアミド酸溶液を実施例1と同じ方法で処理して、厚さ約25 $\mu$ mのポリイミドブレンドフィルムを得た。

【0112】得られたポリイミドブレンドフィルムの特性値評価結果を表1に併せて示した。

【0113】

【表1】

実施例 No.	成 分 (モル%)					(i) / (ii) の 重量比	弾 性 率 (kg/ )	熱膨張係数 (ppm/℃)	アルカリ・ エッチング 性	金属積層板 の反り	粘度変化
	(i) 2成分系		(ii) 3成分系								
	PMDA	PDA	PMDA	DPA	PDA						
1	100	100	100	50	50	2/8	650	10	○	△	○
2	100	100	100	50	50	2/8	640	11	○	△	◎
3	100	100	100	80	10	3/7	560	14	○	○	◎
4	100	100	100	70	30	2/8	550	15	○	○	◎
5	100	100	100	70	30	2/8	550	15	○	○	○
6	80	100	100	50	40	1/1	490	17	○	○	△

〔比較例1〕500ccのガラス製フラスコAに、DM

Ac150mlを入れ、DPEをDMAc中に供給して

溶解させ、続いてPMDAを順次供給し、室温で、約1時間攪拌し、最終的にテトラカルボン酸二無水物成分とジアミン成分が約100モル%化学量論で、表2に示す組成の成分からなる2成分ポリアミド酸の濃度が20重量%の溶液を調製した。

【0114】一方、500ccのガラス製フラスコBに、DMAc150mlを入れ、PDAをDMAc中に供給して溶解させ、続いてPMDAを順次供給し、室温で約1時間攪拌し、最終的にテトラカルボン酸二無水物成分とジアミン成分が約100モル%の化学量論で、表2に示す組成の成分からなる2成分ポリアミド酸の濃度が20重量%の溶液を調製した。

【0115】引き続き、これら2種類のポリアミド酸溶液30gづつを0℃で約1時間攪拌した後、このブレンドポリアミド酸溶液を実施例1と同じ方法で処理することにより、厚さ約25 $\mu$ mのポリイミドブレンドフィルムを得た。このポリイミドブレンドフィルムは、白濁して相分離したものであった。

【0116】得られたポリイミドブレンドフィルムの特性値評価結果を表2に併せて示した。

【0117】〔比較例2〕500ccのガラス製フラスコAに、DMAc150mlを入れ、PDAおよびDP

EをDMAc中に供給して溶解させ、続いてPMDAを順次供給し、室温で約1時間攪拌し、最終的にテトラカルボン酸二無水物成分とジアミン成分が約100モル%化学量論で、表2に示す組成の成分からなる3成分ポリアミド酸の濃度が20重量%の溶液を調製した。

【0118】一方、500ccのガラス製フラスコBに、DMAc150mlを入れ、PDAおよびDPEをDMAc中に供給して溶解させ、続いてPMDAを順次供給し、室温で約1時間攪拌し、最終的にテトラカルボン酸二無水物成分とジアミン成分が約100モル%化学量論で、表2に示す組成の成分からなる3成分ポリアミド酸の濃度が20重量%の溶液を調製した。

【0119】引き続き、これら2種類のポリアミド酸溶液30gづつを、0℃で約1時間攪拌した後、このブレンドポリアミド酸溶液を実施例1と同じ方法で処理することにより、厚さ約25 $\mu$ mのポリイミドブレンドフィルムを得た。

【0120】得られたポリイミドブレンドフィルムの特性値評価結果を表2に併せて示した。

【0121】

【表2】

比較例 No.	成分 (モル%)						(i) / (ii) の 重量比	弾 性 率 (kg / )	熱膨張係数 (ppm/℃)	アルカリ エッチング 性	金属被覆板 の戻り	粘度変化
	(i) 材料種			(ii) 材料種								
	PMDA	DPE	PDA	PMDA	DPA	PDA						
1	100	0	100	100	100	0	1 / 1	400	12	○	×	×
2	100	70	40	100	90	80	1 / 1	380	15	○	○	○

表1および表2に記載した結果から明らかなように、PMDAおよびPDAから生成される2成分ポリアミド酸と、PMDA、PDAおよびDPEから生成される3成分ポリアミド酸とからなり、化学転化法で得られた本発明のポリイミドブレンドフィルム(実施例1~6)は、他のポリイミドブレンドフィルム(比較例1, 2)に比較して、高弾性率、低熱膨張係数および優れたアルカリエッチング性を均衡かつ高度に有しており、可撓性の印刷回路、CSP、BGAまたはテープ自動化接合(Tape Automated Bonding)テープ(TABテープ)用の金属配線回路基板材としての好適な性能を有するものである。

【0122】

【発明の効果】以上説明したように、本発明のポリイミ

ドブレンドフィルムは、印刷回路、CSP、BGAまたはテープ自動化接合(Tape Automated Bonding)テープ(TABテープ)用の金属配線回路基板材に適用した場合に、高弾性率、低熱膨張係数を均衡かつ高度に実現するのに好適であり、なおかつ優れたアルカリエッチング性を有するものである。

【0123】したがって、本発明のポリイミドブレンドフィルムを基材として、その表面に金属配線を施してなる可撓性の印刷回路、CSP、BGAまたはテープ自動化接合テープ用の金属配線回路基板は、高弾性率、低熱膨張係数およびアルカリエッチング性を均衡して高度に満たすという高性能な特性を発現する。